

RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP9230596
Publication date: 1997-09-05
Inventor: SHIMOKAWA TSUTOMU; SUGIURA MAKOTO; UKO
TOMOHIRO; ENDO MASAYUKI
Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
Classification:
- international: G03F7/004; G03F7/022; G03F7/033; G03F7/039; H01L21/027;
G03F7/004; G03F7/022; G03F7/033; G03F7/039; H01L21/02;
(IPC1-7): G03F7/039; G03F7/004; G03F7/022; G03F7/033;
H01L21/027
- european:
Application number: JP19960036458 19960223
Priority number(s): JP19960036458 19960223

Report a data error here

Abstract of JP9230596

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn. excellent in chemical resistance, sensitivity, developability, etc., and developable with a developer made of an aq. alkali soln. by incorporating a copolymer contg. polymn. units of unsatd. carboxylic acid and polymn. units of a specified compd. **SOLUTION:** This resin compsn. contains a copolymer (A) contg. polymn. units of unsatd. carboxylic acid and polymn. units of a compd. represented by the formula, a 1,2-quinonediazido compd. (B) and a potential acid generating agent (C). In the formula, each of R1 -R3 is H or a 1-5C alkyl, R4 is a 1-5C alkyl and each of (m) and (n) is an integer of 1-5. The component B is a compd. obtd. by esterifying all or a part of the hydroxyl groups of a polyhydroxy compd. with 1,2-quinonediazidosulfonic acid. The component C is a cationic polymn. catalyst which generates an acid by heating. The components B, C are contained preferably by 5-100 pts.wt. and 0.1-50 pts.wt., respectively, per 100 pts.wt. of the component A.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-230596

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1	G 0 3 F 7/039	5 0 1
	7/004	5 0 3	7/004	5 0 3
	7/022		7/022	
	7/033		7/033	
H 0 1 L	21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 13 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-38458

(22) 出願日 平成8年(1996)2月23日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 下川 努

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 杉浦 誠

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 宇高 友広

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 IC、LCD用TFT回路などの回路製造用であって、耐薬品性、感度、現像性、残膜率、耐熱性および基板との密着性に優れた、アルカリ水溶液からなる現像液によって現像しうるポジ型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 [A] (a-1) 不飽和カルボン酸の重合単位および (a-2) 下記一般式 [I]

【化1】 (式中、R₁~R₃は各々独立に、水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、R₄は炭素数1~5のアルキル基であり、mおよびnは互に独立に1~5の整数である。) で表される化合物の重合単位を含有する共重合体、

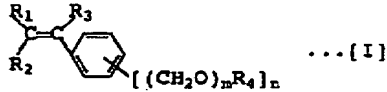
[B] 1,2-キノンジアジド化合物、並びに

[C] 潜在性酸発生剤、を含有する感放射線性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] (a-1) 不飽和カルボン酸の重合単位および (a-2) 下記一般式 [I]

【化1】



(式中、 $R_1 \sim R_3$ は各々独立に、水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、 R_4 は炭素数1～5のアルキル基であり、 m および n は互に独立に1～5の整数である。)で表される化合物の重合単位を含む共重合体、

[B] 1,2-キノンジアジド化合物、並びに

[C] 潜在性酸発生剤、を含有することとを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、半導体集積回路（以下、「IC」という）、液晶ディスプレイ（以下、「LCD」という）用薄膜トランジスタ（以下、「TFT」という）回路などの回路製造用のポジ型レジストとして、あるいは層間絶縁膜、カラーフィルタ用保護膜などの永久膜形成材料としても好適な、感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路の製造においては、高解像度を有するとともに高感度を有するレジストとして用いられる感放射線性樹脂組成物が求められている。

【0003】即ち、ICの製造の際には、サブミクロン以下の高解像度が得られるレジストが要求されることもあるが、他方では数 μm ～数十 μm オーダーの解像度が得られ、且つ特に大口径化されたシリコンウェハを用いてスルーブットを上げて高い歩留まりを示す高感度レジストが強く要望されている。

【0004】また、例えばICの製造の際のシリコンウェハのエッチング工程では、大量にバッチ処理が可能なウェットエッチング方式で行われることが多く、このため形成されるレジストパターンには、基板との密着性やエッチング液に侵されない耐薬品性が要求される。またイオンインプラ工程などが加わる場合には、高温加熱に耐えうる耐熱性が要求される。

【0005】従来、ICの製造の際に用いられるレジストとしては、ノボラック樹脂と1,2-キノンジアジド化合物とを含むポジ型レジストが知られている。しかしながら、このポジ型レジストは、解像度には優れているが、上記のようなウェットエッチングに耐えうる耐薬品性、さらには感度、基板との密着性、耐熱性などについては充分な特性を有しているとはいえない。

【0006】また近年、急速に発展してきたLCDにおいて、LCDの中でもとりわけ1画素ごとにTFTを組み込んだアクティブマトリクス型LCD（以下、「AM-LCD」という）は、その応答速度の早さからブラウン管に代わる次世代表示デバイスの本命とみなされており、表示画面の大面积化が望まれている。このようなAM-LCDのTFT回路の形成にも、ICの場合と同様にレジストが用いられている。

【0007】さらにLCDを製造する際には、従来熱硬化性樹脂組成物を用いて形成されている層間絶縁膜、カラーフィルタ用保護膜などの永久膜を、レジストと同様の組成物で形成しようとする試みが行われている。

【0008】このようなLCDの永久膜には、耐薬品性、基板との密着性、耐熱性、可視光領域における透明性などが要求されるが、上記のようなノボラック樹脂とキノンジアジド化合物とを含む従来のポジ型レジストでは、耐薬品性、基板との密着性、耐熱性などの点で充分満足のいく永久膜を形成できるものではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新しい感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、IC、LCD用TFT回路などの回路製造用であって、耐薬品性、感度、現像性、残膜率、耐熱性および基板との密着性に優れた、アルカリ水溶液からなる現像液によって現像しうるポジ型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物を提供することである。

【0010】本発明のさらに他の目的は、LCDの層間絶縁膜、カラーフィルタ保護膜、回路保護膜などで例示される永久膜を形成するためのものであって、耐熱性、基板との密着性、可視光領域における透明性、耐薬品性などに優れた永久膜を与え得る感放射線性樹脂組成物を提供することである。

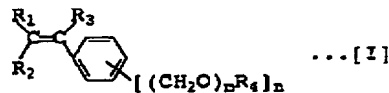
【0011】

【発明を解決するための手段】本発明の上記目的および利点は、

[A] (a-1) 不飽和カルボン酸の重合単位および (a-2) 下記一般式 [I]

【0012】

【化2】



【0013】(式中、 $R_1 \sim R_3$ は各々独立に、水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、 R_4 は炭素数1～5のアルキル基であり、 m および n は互に独立に1～5の整数である。)で表される化合物の重合単位を含有する共重合体（以下、「共重合体[A]」ともいう）、[B] 1,2-キノンジアジド化合物、並びに [C] 潜在性酸発生剤、を含有することとを特徴とする感

放射線性樹脂組成物によって達成される。以下、本発明を詳述するが、それにより本発明の他の目的、利点および効果も明らかとなろう。

【0014】以下、まず本発明に係る感放射線性樹脂組成物に含まれる各成分について説明する。なお、本発明で「放射線」という語は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、 γ 線、シンクロトン放射線、プロトンビーム線などを含む概念で用いられる。

【0015】共重合体 [A]

本発明で用いられる共重合体 [A] は、不飽和カルボン酸 (a-1) の重合単位および上記一般式 [I] で示される化合物 (a-2) の重合単位を共重合成分として含有し、必要に応じて上記不飽和カルボン酸 (a-1) および化合物 (a-2) と共重合しうる他のラジカル重合性化合物 (以下、「他のラジカル重合性化合物」ともいう。) (a-3) の重合単位を共重合成分としてさらに含有することができる。

【0016】本発明で用いられる上記不飽和カルボン酸 (a-1) としては、エチレン性不飽和二重結合を有する不飽和カルボン酸を好ましいものとして挙げられる。

【0017】このような不飽和カルボン酸 (a-1) の具体例としては、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、*o*-ビニル安息香酸、*m*-ビニル安息香酸、*p*-ビニル安息香酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、1,4-シクロヘキセンジカルボン酸、3-ビニルフタル酸、4-ビニルフタル酸、メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸、1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸、ジメチルテトラヒドロフタル酸などのジカルボン酸が挙げられる。これらのうち、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸などが好ましく用いられる。

【0018】また、本発明では、不飽和カルボン酸 (a-1) として、カルボン酸基の一部が遊離のまま残存している、上記不飽和カルボン酸の部分エステル化物または部分アミド化物、例えば不飽和ジカルボン酸のハーフエステルまたはハーフアミドを用いることもできる。このような不飽和カルボン酸のハーフエステルまたはハーフアミドとしては、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチルなどが好ましく用いられる。これらの不飽和カルボン酸は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0019】本発明で使用される化合物 (a-2) は、上記一般式 [I] で表される。式 [I] 中において、 $R_1 \sim R_3$ は各々独立に水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、 R_4 は炭素数1~5のアルキル基であり、 m および n は互に独立に1~5の整数である。上記炭素数1~5のアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*

tert-ブチル基、ペンチル基などを挙げるができる。

【0020】上記一般式 [I] で示される化合物 (a-2) の具体例としては、例えば、*o*-ビニルベンジルメチルエーテル、*m*-ビニルベンジルメチルエーテル、*p*-ビニルベンジルメチルエーテル、*o*-ビニルベンジルエチルエーテル、*m*-ビニルベンジルエチルエーテル、*p*-ビニルベンジルエチルエーテル、*o*-ビニルベンジルプロピルエーテル、*m*-ビニルベンジルプロピルエーテル、*p*-ビニルベンジルプロピルエーテル、*o*-ビニルベンジルイソプロピルエーテル、*m*-ビニルベンジルイソプロピルエーテル、*p*-ビニルベンジルイソプロピルエーテル、*o*-ビニルベンジルブチルエーテル、*m*-ビニルベンジルブチルエーテル、*p*-ビニルベンジルブチルエーテル、*o*-ビニルベンジルイソブチルエーテル、*m*-ビニルベンジルイソブチルエーテル、*p*-ビニルベンジルイソブチルエーテル、*tert*-ブチルエーテル、*m*-ビニルベンジルー*tert*-ブチルエーテル、*p*-ビニルベンジルー*tert*-ブチルエーテル、 α -メチルー*o*-ビニルベンジルメチルエーテル、 α -メチルー*m*-ビニルベンジルメチルエーテル、 α -メチルー*p*-ビニルベンジルメチルエーテル、2,3-ジメトキシメチルスチレン、2,4-ジメトキシメチルスチレン、2,5-ジメトキシメチルスチレン、2,6-ジメトキシメチルスチレン、2,3,4-トリメトキシメチルスチレン、2,3,5-トリメトキシメチルスチレン、2,3,6-トリメトキシメチルスチレン、3,4,5-トリメトキシメチルスチレン、2,4,6-トリメトキシメチルスチレンなどを挙げるができる。

【0021】これらのうち、*o*-ビニルベンジルメチルエーテル、*m*-ビニルベンジルメチルエーテル、*p*-ビニルベンジルメチルエーテル、*o*-ビニルベンジルエチルエーテル、*m*-ビニルベンジルエチルエーテル、*p*-ビニルベンジルエチルエーテルなどが好ましく用いられる。これらの化合物 (a-2) は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0022】本発明で用いられる他のラジカル重合性化合物 (a-3) の具体例としては、(メタ)アクリル酸グリシジル、 α -エチル(メタ)アクリル酸グリシジル、 α -*n*-プロピル(メタ)アクリル酸グリシジル、 α -*n*-ブチル(メタ)アクリル酸グリシジル、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシヘプチル(メタ)アクリレート、 α -エチル-6,7-エポキシヘプチル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、3-ビニルシクロヘキセンオキサイドなどのエポキシ基含有ラジカル重合性化合物；(メタ)アクリル

酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸-i-プロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸-sec-ブチル、(メタ)アクリル酸-ter-ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸プロパギル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル、(メタ)アクリル酸アントラセニル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸フリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ)アクリル酸ピラニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネシル、(メタ)アクリル酸クレシル、(メタ)アクリル酸-1,1,1-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ-n-プロピル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ-i-プロピル、(メタ)アクリル酸トリフェニルメチル、(メタ)アクリル酸クミル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-アミド、(メタ)アクリル酸-N,N-ジメチルアミド、(メタ)アクリル酸-N,N-ジプロピルアミド、(メタ)アクリル酸-アニリド、(メタ)アクリロニトリルなどの(メタ)アクリロイル基含有ラジカル重合性化合物；

【0023】アクロレイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-メトキシメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、クロロメチルスチレン、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソプレンなどのビニル基含有ラジカル重合性化合物；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどの不飽和ジカルボン酸ジエステルなどが挙げられる。

【0024】これらのうち、(メタ)アクリル酸グリジシル、スチレン、 α -メチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、メタクリル酸ジシクロペンタニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジル、ブタジエン、イソプレンなどが好ましく用いられる。これらの化合物を共重合成分として用いることにより、ポリマーのアルカリ溶解性、ガラス転移温度、誘電率などをコントロールすることができ、その結果、解像度、残膜率などのレジストとしての性能や、透明性、耐熱性などの永久膜としての性能が向上する場合がある。これらの化合物(a-3)は、単

独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0025】本発明で用いられる共重合体[A]は、上記の各化合物を共重合させることにより得られる。共重合体は不飽和カルボン酸(a-1)の重合単位を、好ましくは5~50重量%、特に好ましくは10~40重量%の量で、化合物(a-2)の重合単位を、好ましくは5~90重量%、特に好ましくは20~50重量%の量で、そして他のラジカル重合性化合物(a-3)の重合単位を、好ましくは70重量%以下、特に好ましくは20~60重量%の量で含有している。

【0026】不飽和カルボン酸(a-1)の重合単位の含量が5重量%未満であると、得られる被膜はアルカリ水溶液からなる現像液に対する溶解性が低下し現像性が悪化して、感度が低下する場合がある。一方50重量%を超えると、得られる被膜はアルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎて、得られるレジストパターンに残膜率が悪化する場合がある。また、化合物(a-2)の重合単位の含量が5重量%未満であると、得られる被膜は架橋密度が不足して耐熱性や耐薬品性が劣ることがあり、一方90重量%を超えると、得られる被膜はアルカリ水溶液に対する溶解性が低下して現像性が悪化したり、感度が低下する場合がある。さらに、他のラジカル重合性化合物(a-3)の重合単位の含量が70重量%を超える場合には、ポリマーのアルカリ水溶液からなる現像液に対する溶解性のバランスが悪くなり、パターンニングが困難になる場合がある。

【0027】本発明で用いられる共重合体[A]は、ポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という)が、通常、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であることが望ましい。Mwが 2×10^3 未満であると、得られる被膜は、現像性、残膜率などが低下したり、またパターン形状、耐熱性などに劣ることがあり、一方 1×10^5 を超えると、感度が低下したりパターン形状に劣ることがある。

【0028】上記のような本発明で用いられる共重合体[A]は、不飽和カルボン酸(a-1)と、上記一般式[1]で示される化合物(a-2)と、場合によりさらに他のラジカル重合性化合物(a-3)を、種々の重合方法により共重合させることによって得られるが、溶媒中で、触媒(重合開始剤)の存在下に共重合させる方法が好ましい。

【0029】共重合に用いられる溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエ

チルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、重合性化合物〔(a-1)、(a-2)および(a-3)〕の合計100重量部に対して、通常20~1000重量部の量で用いられる。

【0030】また、触媒としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものを広く用いることができ、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシビバレート、1,1'-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンのような有機過酸化化合物および過酸化水素などを用いることができる。ラジカル重合開始剤として過酸化化合物を用いる場合には、過酸化化合物を還元剤とともに用いてレドックス型重合開始剤としてもよい。さらに、上記共重合において、 α -メチルスチレンゲイマーなどの分子量調節剤を添加することもできる。

【0031】上記共重合体〔A〕は、不飽和カルボン酸(a-1)に由来するカルボキシル基と上記一般式

〔I〕で示される化合物(a-2)に由来するアルコキシメチロール基とを有しており、アルカリ可溶性と自己架橋性とを有する。また、共重合体〔A〕は、アルカリ水溶液に対して適度の溶解性を有しており、高感度、高残膜率、現像性などに優れた感光性樹脂組成物を与える。さらに共重合体〔A〕を用いることによって得られるレジストパターンは、耐熱性、基板との密着性、可視光域での透明性、耐薬品性などの諸特性に優れる。

【0032】〔B〕1,2-キノンジアジド化合物
本発明で用いられる1,2-キノンジアジド化合物としては、ヒドロキシ化合物の水酸基の全てまたは一部が

1,2-キノンジアジドスルホン酸でエステル化された化合物を用いることができ、好ましくはヒドロキシ化合物の水酸基の20~100%が1,2-キノンジアジドスルホン酸でエステル化された化合物を用いる。

【0033】このような1,2-キノンジアジド化合物の具体例としては、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのトリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル；2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのテトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；

【0034】2,3,4,2',6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,2',6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3,4,5,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3,4,5,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのペンタヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；2,4,6,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジ

アジド-4-スルホン酸エステル、2,4,6,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3,4,5,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3,4,5,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのヘキサヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；

【0035】ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのビスジヒドロキシフェニルメタンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのビスヒドロキシフェニルメタンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのトリヒドロキシフェニルメタンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；

【0036】1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのトリヒドロキシフェニルエタンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのビストリヒドロキシフェニルメタンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；2,2-ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2-ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのビストリヒドロキシフェニルプロパンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジ

アジド-5-スルホン酸エステルなどのトリス(ジメチルヒドロキシフェニル)フェニルプロパンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；

【0037】4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのヒドロキシフェニルメチルエチルフェニルエチリデンビスフェノールの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；ビス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのビス(ジメチルヒドロキシフェニル)ヒドロキシフェニルメタンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スビロインデン-5,6,7,5',6',7'-ヘキサノール-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スビロインデン-5,6,7,5',6',7'-ヘキサノール-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのテトラメチルスビロインデンヘキサノールの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；2,2,4-トリメチル-7,2',4'-トリヒドロキシフラバン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2,4-トリメチル-7,2',4'-トリヒドロキシフラバン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのトリメチルトリヒドロキシフラバンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルが挙げられる。

【0038】これらのうち、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3,4,5,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,

2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,2,4-トリメチル-7,2',4'-トリヒドロキシフラバン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2,4-トリメチル-7,2',4'-トリヒドロキシフラバン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどが好ましく用いられる。これらの1,2-キノンジアジド化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0039】〔C〕潜在性酸発生剤

本発明で用いられる潜在性酸発生剤は、加熱により酸を発生するカチオン重合触媒であり、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩などのオニウム塩が用いられる。中でも、スルホニウム塩およびベンゾチアゾリウム塩が好ましい。

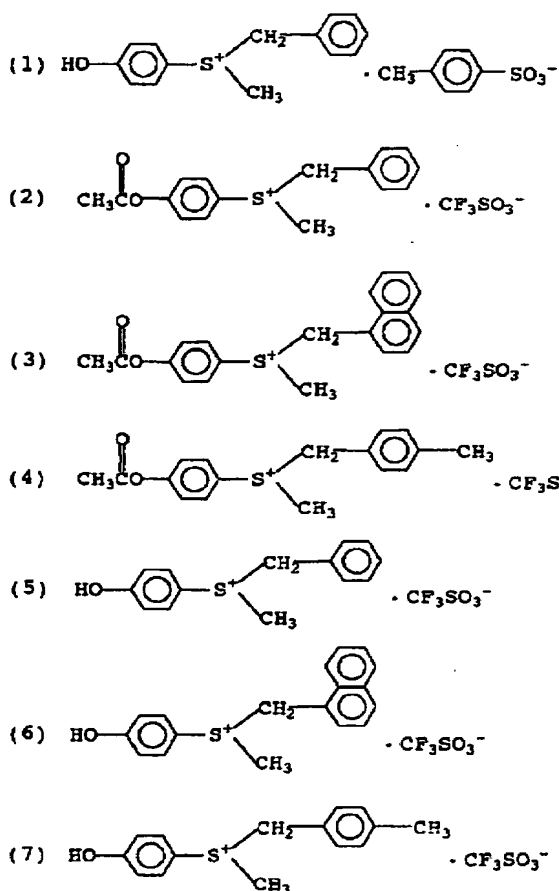
【0040】上記スルホニウム塩の具体例としては、4-アセトフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-4-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-(ベンゾイルオキシ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-(ベンゾイルオキシ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-3-クロロ-4-アセトキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートなどのアルキルスルホニウム塩；ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネートなどのジベンジルスルホニウム塩；p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、p-ニトロベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3,5-ジクロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、o-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートなどの置換ベンジルスルホニウム塩；下記式(1)~(7)で示されるスルホニウム塩が挙げられる。

キサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネートなどのモノベンジルスルホニウム塩；

【0041】ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-メトキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネートなどのジベンジルスルホニウム塩；p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、p-ニトロベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3,5-ジクロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、o-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートなどの置換ベンジルスルホニウム塩；下記式(1)~(7)で示されるスルホニウム塩が挙げられる。

【0042】

【化3】



【0043】上記ベンゾチアゾリウム塩の具体例としては、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロホスフェート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムテトラフルオロボレート、3-(p-メトキシベンジル)ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-2-メチルチオベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-5-クロロベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネートなどのベンジルベンゾチアゾリウム塩が挙げられる。

【0044】これらのうち、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネートなどが好ましく用いられる。これらの市販品としては、サンエイDSI-L85、同DSI-L11

0、同DSI-L145、同DSI-L150、同DSI-L160（三新化学工業（株）製）などが挙げられる。これらの化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0045】他の成分

本発明の感放射線性樹脂組成物は、感度をさらに向上させる目的で、1,2-キノンジアジド化合物に対する増感剤を含んでいてもよい。このような増感剤としては、2H-ピリド（3,2-b）-1,4-オキサジン-3（4H）-オン、10H-ピリド（3,2-b）-1,4-ベンゾチアジン、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類などが挙げられる。上記増感剤は、1,2-キノンジアジド化合物100重量部に対して、通常100重量部以下、好ましくは10重量部以下の量で必要に応じて用いられる。

【0046】また、本発明の感放射線性樹脂組成物は、耐熱性、基板との密着性をさらに向上させる目的で、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するラジカル重合性を有さない化合物を含んでいてもよい。このような

化合物としては、例えばエピコート1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828（商品名：油化シェルエポキシ（株）製）などのビスフェノールA型エポキシ樹脂；エピコート807（商品名：油化シェルエポキシ（株）製）などのビスフェノールF型エポキシ樹脂；エピコート152、同154（商品名：油化シェルエポキシ（株）製）、EPPN201、同202（商品名：日本化薬（株）製）などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂；EOCN102、同103S、同104S、1020、1025、1027（商品名：日本化薬（株）製）、エピコート180S75（商品名：油化シェルエポキシ（株）製）などのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；エピコート1032H60、同XY-4000（商品名：油化シェルエポキシ（株）製）などのポリフェノール型エポキシ樹脂；CY-175、同177、同179、アラルグイトCY-182、同192、184（商品名：チバガイギー（株）製）、ERL-4234、4299、4221、4206（商品名：U.C.C社製）、ショーダイン509（商品名：昭和電工（株）製）、エピクロン200、同400（商品名：大日本インキ（株）製）、エピコート871、同872（商品名：油化シェルエポキシ（株）製）、ED-5661、同5662（商品名：セラニースコーティング（株）製）などの環状脂肪族エポキシ樹脂；エポライト100MF（共栄社油脂化学工業（株）製）、エピオールTMP（日本油脂（株）製）などの脂肪族ポリグリシジルエーテルが挙げられる。

【0047】これらの化合物は、共重合体[A]100重量部に対して、50重量部以下の量で必要に応じて用いられる。

【0048】さらに本発明の感放射線性樹脂組成物は、ストリーション（塗布すじあと）の防止、現像性の向上などの目的で、界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤；エフトップEF301、同303、同352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、同F172、同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC-430、同FC-431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子

（株）製）などのフッ素系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、ポリフローNo. 57、同95（共栄社油脂化学工業（株）製）などの（メタ）アクリル酸共重合体系界面活性剤が挙げられる。上記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の固形分に対して、2重量%以下、好ましくは1重量%以下の量で必要に応じて用いられる。

【0049】その他、本発明の感放射線性樹脂組成物は、基板との密着性をさらに向上させる目的で、密着助剤を含んでもよい。このような密着助剤としては、官能性シランカップリング剤などが挙げられる。さらに本発明に係る感放射線性樹脂組成物は、必要に応じて帯電防止剤、保存安定剤、消泡剤、顔料、染料などを含んでもよい。

【0050】感放射線性樹脂組成物

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の共重合体

[A]、1,2-キノンジアジド化合物、潜在性酸発生剤および必要に応じて他の成分からなるが、共重合体[A]100重量部に対して、1,2-キノンジアジド化合物[B]を好ましくは5~100重量部、特に好ましくは10~50重量部、潜在性酸発生剤[C]を、好ましくは0.1~50重量部、特に好ましくは1~10重量部含んでいることが望ましい。

【0051】感放射線性樹脂組成物中の1,2-キノンジアジド化合物の量が、共重合体[A]100重量部に対して5重量部未満であると、該組成物から形成される塗膜は放射線照射部と放射線未照射部との溶解度差が小さくなって現像によるパターンニングが困難になることがあり、一方100重量部を超えると、短時間の放射線照射では1,2-キノンジアジド化合物が充分に分解されず、感度が低下してしまうことがある。また、潜在性酸発生剤の量が、共重合体[A]100重量部に対して0.1重量部未満であると、加熱時に発生する酸の量が少ないため、系の架橋密度が十分に上がらず、耐薬品性が低下する場合がある。一方50重量部を超えると、保存中に潜在性酸発生剤が樹脂組成物溶液中に析出してしまう場合がある。

【0052】本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の各成分を均一に混合することによって容易に調製することができ、通常、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。例えば、共重合体[A]を溶媒に溶解し、この溶液に1,2-キノンジアジド化合物、潜在性酸発生剤および必要に応じて他の成分を所定の割合で混合することにより、溶液状態の感放射線性樹脂組成物を調製することができる。

【0053】該溶媒としては、共重合体[A]を製造する際に用いられた溶媒と同様の溶媒を用いることができる。さらに、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-

メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの溶媒を用いることもできる。

【0054】これらの溶媒のうち、溶解性および塗膜の形成のし易さから、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；乳酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；2-ヘプタノンなどのケトン類が好ましく用いられる。

【0055】本発明の感放射線性樹脂組成物は、固形分濃度が好ましくは20～40重量%となるように溶媒に溶解された溶液として被塗布物に塗布される。また、上記のように調製された感放射線性樹脂組成物溶液は、孔径が0.2μm程度のフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することが好ましい。このように調製された感放射線性樹脂組成物溶液は、長期間の貯蔵安定性にも優れる。

【0056】使用方法

上記感放射線性樹脂組成物溶液は、基板表面に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって、塗膜を形成することができる。基板表面への感放射線性樹脂組成物溶液の塗布方法は、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法などの各種の方法を採用することができる。

【0057】次いで、形成された塗膜は、加熱（ブレーク）される。加熱条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常60～120℃で10～600秒間程度である。

【0058】次に加熱された塗膜に所定パターンのマスクを介して放射線を照射した後、現像液により現像し、不要な部分を除去する。現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、N-メチルピロリドン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザ

ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビスクロ[4.3.0]-5-ノナンなどのアルカリ類からなるアルカリ水溶液を用いることができる。該アルカリ水溶性の濃度は、通常0.1～2.5重量%、好ましくは0.2～0.5重量%である。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤などを適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

【0059】現像時間は、通常30～180秒間であり、また現像方法は液盛り法、ディッピング法などのいずれでもよい。現像後、流水洗浄を30～90秒間行い、圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、基板上の水分を除去し、パターン状被膜が形成される。その後このパターン状被膜に、高圧水銀灯などによる放射線を全面照射し、パターン状被膜中に残存する1,2-キノンジアジド化合物を完全に分解させる。続いて、ホットプレート、オープンなどの加熱装置により、所定温度、例えば150～250℃で、所定時間、例えばホットプレート上なら5～30分間、オープン中では30～90分間加熱処理をすることによって、パターン状架橋被膜を得る。

【0060】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0061】共重合体[A]の合成

合成例1（共重合体[A-1]の合成）

攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセパラブルフラスコに、表1に示す各化合物を仕込み、30分間窒素でバージした後、セパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を80℃に保って4時間重合反応を行った。得られた重合体溶液の固形分濃度は、40.5重量%であり、重合反応が100%進行したことが確認された。また、共重合体[A-1]のMwは、 1.12×10^4 であった。なお、Mwは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）（東ソー（株）製HLC-8020）を用いて測定したポリスチレン換算分子量である（以下、同じ）。これらの結果を表1に示す。

【0062】合成例2～5（共重合体[A-2]～[A-6]の合成）

合成例1において、表1に示すような各成分および溶媒を表1に示す量で仕込んだ以外は、合成例1と同様にして共重合体[A-2]～[A-6]を含む重合体溶液を得た。得られた各重合体溶液の固形分濃度およびMwを表1に示す。

【0063】

【表1】

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
(a-1) メタクリル酸 (g) アクリル酸 (g)	20	30	23	23	20	20
(a-2) p-ビニルベンジルメチルエーテル (g)	60	26	35	35	20	
(a-3) メタクリル酸ジシクロペンタニル (g) イソブレン (g) スチレン (g) メタクリル酸グリシジル (g)	20	44	37 5	37 5	35 5 20	30 10 40
重合開始剤 ジメチル2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (g)	10	6	10	10	10	6
分子極限剤 α-メチルスチレンダイマー (g)		3				
溶媒 ジエチレングリコールメチルエーテル (g) 乳酸エチル (g)	150	200	100	100	100	200
重合体溶液の固形分濃度 (重量%)	40.5	34.5	49.8	50.1	51.0	32.3
固形分平均分子量 (×10 ⁴)	1.12	2.33	0.98	1.26	1.11	1.45

【0064】感放射線性樹脂組成物の調製

実施例1

合成例1で得られた共重合体 [A-1] 100重量部 (固形分)、1,2-キノンジアジド化合物として4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール (1モル) と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド (2モル) との縮合物 ([B-1]) 30重量部および潜在性酸発生剤としてサンエイDSI-L150 (三新化学工業 (株) 製) 1.0重量部とを混合し、固形分濃度が35重量%になるようにジエチレングリコールメチルエーテルに溶解させた後、孔径0.45μmのミリポアフィルタで濾過して感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。

【0065】実施例2～19、比較例1～2

実施例1において、表3に示すような各成分に代えた以

外は、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。

【0066】なお、表3中、成分の略称は次の化合物を示す。

[B-1] ……4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール (1モル) と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド (2モル) との縮合物

[B-2] ……1,1,3-トリス (2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル-3-フェニル) プロパン (1モル) と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド (1.9モル) との縮合物

[B-3] ……2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン (1モル) と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド (2.6モル) との縮合物

[B-4] ……2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン (1モル) と1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド (4モル) との縮合物 [C-1] ……スルホニウム塩; サンエイDSI-L150 (三新化学工業 (株) 製)

[C-2] ……トリフルオロメタンスルホン酸メチル (p-ヒドロキシフェニル) (p-メチルベンジル) スルホニウム

【0067】感放射線性樹脂組成物の評価

実施例および比較例で得られた感放射線性樹脂組成物について、下記のようにパターン状被膜を形成して評価した。結果を表3に示す。

(i) 4インチのシリコンウェハに、各実施例で得られた感放射線性樹脂組成物溶液をスピナーを用いて塗布した後、90℃で4分間ホットプレート上で加熱して膜厚4.0μmの塗膜を形成した。

(ii) 得られた塗膜を、(株) ニコン製NSR-1755i7A縮小投影露光機 (NA=0.50, λ=365nm) により露光時間を変化させて露光した後、0.5重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、25℃で1分間現像し、水でリンスし、乾燥することによりシリコンウェハ上にパターン状被膜を形成した。

【0068】評価項目と評価方法を以下に示す。

【感度】上記のようにして作成されたパターン状被膜において、ライン線幅2.0μmのパターン状被膜が得られるのに必要な露光時間 (以下、「最適露光時間」という。) を求めた。

【解像度】最適露光時間において解像している最小のスペースパターンの寸法を走査型電子顕微鏡で測定した。

【残膜率】 (現像後の膜厚/現像前の膜厚) ×100を求め、90%以上を○とし、90%未満を×とした。




【現像性】現像後のパターン状被膜の表面荒れ、スペース部分の現像残り (スカム) の有無を走査型電子顕微鏡

で観察した。スクラムが認められなかったときを○とし、認められたときを×とした。

【0069】〔パターン形状〕最適露光時間におけるパターン状被膜の断面形状を走査型電子顕微鏡で観察した。断面形状の評価基準を表2に示す。形状がAのように正方形あるいは長方形の場合は良好(○)とし、BあるいはCのようにAの形状とは異なることが認められたときは不良(×)とした。

【0070】

【表2】

評価	○	×	×
断面形状			

【0071】〔最適硬化温度と耐熱性〕約100 μ m×100 μ mのパターン状被膜が形成されたシリコンウェハに、365nmにおける光強度が5mwの紫外線を60秒間照射した後、各温度でホットプレートにより15分間加熱した。架橋パターン状被膜が形成されたシリコンウェハをジメチルスルホキシドに80℃で15分間浸漬した。表面に荒れが認められず、且つ浸漬前後の膜厚の変化率が5%未満となる温度を最適硬化温度とした。最適硬化温度で加熱したパターン状被膜をさらに1時間加熱し、熱分解による膜減りが3%以上となる温度を調べた。この温度が最適硬化温度よりも30℃以上ある場

合を○とし、10℃以上30℃未満を△、10℃未満を×とした。

【0072】〔光線透過率〕約100 μ m×100 μ mのパターン状被膜をコーニング社製7059ガラス基板上に作製し、最適硬化温度で加熱した。このパターンの400nm～780nmの光線透過率を測定し、最低透過率が90%以上のものを○、80%以上90%未満を△、80%未満を×とした。

【0073】〔密着性〕0.66 μ mの熱酸化膜付きシリコンウェハを用いて、5.0 μ mL/Sパターン状被膜を形成し、最適硬化温度で5分間ホットプレートで加熱した。加熱されたシリコンウェハを、40重量%フッ化アンモニウム水溶液と50重量%フッ化水素水溶液との6:1(容量比)混合液である25℃エッチング液に6分間浸漬し、パターン状被膜のアンダーカット(表2で示されるパターン形状の最上部と最下部のパターン幅の差)を走査型電子顕微鏡で観察し、1.0 μ m未満を○とし、1.0 μ m以上1.3 μ m未満を△とし、1.3 μ m以上を×とした。

【0074】〔保存安定性〕感放射線性樹脂組成物溶液を5℃で3か月間保存した後、上記方法でパターン状被膜を形成し、上記と同様な評価を行って、調製直後の感放射線性樹脂組成物との結果を比較した。この調製直後の感放射線性樹脂組成物を同等の評価結果が得られた場合を、良好として判断した。

【0075】

【表3】

	樹脂 (A成分)	1,2-エポキシ モノマー (B成分)/PBR	潜在性 酸発生剤 (C成分)/IPIR	感度 (mJ/cm ²)	解像 度 (μ m)	残膜 率	現像 性	パター ン形状	最適硬 化温度 (℃)	耐熱 性	光線 透過 率	密着 性	保存 安定 性
実施例1	A-1	B-1(30)	C-1	250	0.8	○	○	○	160	○	○	○	良好
" 2	A-2	B-1(30)	C-1	200	0.8	○	○	○	180	○	○	○	良好
" 3	A-3	B-1(30)	C-1	250	0.8	○	○	○	180	○	○	○	良好
" 4	A-4	B-1(30)	C-1	250	0.8	○	○	○	180	○	○	○	良好
" 5	A-5	B-1(30)	C-1	200	0.8	○	○	○	200	○	○	○	良好
" 6	A-1	B-2(25)	C-1	300	0.8	○	○	○	170	○	○	○	良好
" 7	A-2	B-2(25)	C-1	250	0.7	○	○	○	180	○	○	○	良好
" 8	A-3	B-2(25)	C-1	300	0.7	○	○	○	190	○	○	○	良好
" 9	A-4	B-2(25)	C-1	300	0.7	○	○	○	190	○	○	○	良好
" 10	A-5	B-2(25)	C-1	250	0.7	○	○	○	210	○	○	○	良好
" 11	A-1	B-2(25)	C-2	300	0.7	○	○	○	160	○	○	○	良好
" 12	A-2	B-2(25)	C-2	250	0.7	○	○	○	170	○	○	○	良好
" 13	A-3	B-2(25)	C-2	300	0.7	○	○	○	180	○	○	○	良好
" 14	A-4	B-2(25)	C-2	300	0.7	○	○	○	180	○	○	○	良好
" 15	A-5	B-2(25)	C-2	250	0.7	○	○	○	200	○	○	○	良好
" 16	A-3	B-3(30)	C-1	200	1.0	○	○	○	180	○	○	○	良好
" 17	A-3	B-3(30)	C-2	200	1.0	○	○	○	180	○	○	○	良好
" 18	A-3	B-4(27)	C-1	250	0.9	○	○	○	170	○	○	○	良好
" 19	A-3	B-4(27)	C-2	250	0.9	○	○	○	170	○	○	○	良好
比較例1	A-1	B-1(30)	なし	250	0.8	○	○	○	240	×	×	△	良好
" 2	A-6	B-1(30)	C-1	250	0.8	×	○	△	220	△	○	○	良好

【0076】

【発明の効果】本発明に係る感放射線性樹脂組成物は、感度、現像性、残膜率、耐熱性、基板との密着性、透明

性に優れるとともに、とりわけ耐薬品性に優れた被膜(パターン)を形成することができる。このような本発明の感放射線性樹脂組成物は、半導体集積回路(IC)

および液晶ディスプレイ（LCD）用薄膜トランジスタ（TFT）回路のみならず、回路製造用のマスクなどを作成するためなどのポジ型レジストとして、さらには層間絶縁膜、カラーフィルタ用保護膜などの永久膜用形成材料としても好適である。

【0077】以上、詳述した本発明の感放射線性樹脂組成物について、好ましい態様を下記する。

1. 上記共重合体が、(a-3) 上記不飽和カルボン酸と上記アルコキシ基含有ラジカル重合性化合物と共重合しうる他のラジカル重合性化合物の重合単位をさらに含有する請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。
2. 共重合体[A]が(a-1)成分を5～50重量%、(a-2)成分を5～90重量%、そして、(a-3)成分を5～70重量%共重合してなる組成物。
3. 共重合体[A]の(a-1)成分がメタクリル酸またはアクリル酸から選択される少なくとも1種であり、(a-2)成分が α -ビニルベンジルメチルエーテ

ル、 m -ビニルベンジルメチルエーテルおよび p -ビニルベンジルメチルエーテルから選択される少なくとも1種であり、そして(a-3)成分がメタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ジシクロペンタニル、スチレン、イソプレンの少なくともいずれかである組成物。

4. 共重合体(A)のポリスチレン換算重量平均分子量が $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ である組成物。

5. 潜在性酸発生剤が、加熱により酸を発生するオニウム塩である組成物。

6. オニウム塩が、スルホニウム塩およびベンゾチアゾリウム塩の少なくともいずれかである上記5の組成物。

7. 共重合体[A]100重量部に対して、1,2-キノンジアジド化合物を5～100重量部、より好ましくは10～50重量部、潜在性酸発生剤を0.1～50重量部、より好ましくは1～10重量部含有している組成物。

フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 昌之

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内